

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(9)

(11)Publication number : 08-259626
 (43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. C08F 20/26
 C08K 5/00
 C08L 33/14
 G03F 7/004
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 07-203150

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 09.08.1995

(72)Inventor : MAEDA KATSUMI
 NAKANO KAICHIRO
 OFUJI TAKESHI
 HASEGAWA ETSUO

(30)Priority

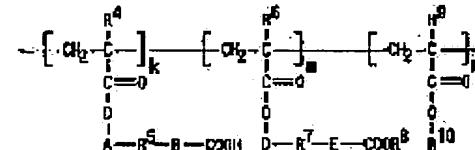
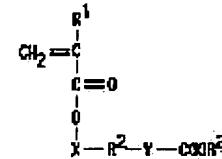
Priority number : 07 11043 Priority date : 26.01.1995 Priority country : JP

(54) VINYL MONOMER, POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION AND FORMATION OF PATTERN USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vinyl monomer of a specific formula, having high transparency to the light in a far ultraviolet light region, showing high sensitivity and resolving power to exposure to light of far infrared light, having excellent dry etching resistance, optimal for a photoresist.

CONSTITUTION: This monomer is shown by formula I (R1 is H or methyl; R2 is a 7-13C bifunctional bridged cyclic hydrocarbon; R3 is a group to be decomposed by an acid or H; X is an alkylene or a bonding group composed of O-C; Y is an alkylene or a bonding group composed of C-C). The monomer is homopolymerized or copolymerized with another polymerizable compound to give the objective polymer of formula II (R4, R6 are R9 are each H or methyl; R5 and R7 are each a 7-13C bifunctional bridged cyclic hydrocarbon; R8 is a group to be decomposed by an acid; R10 is H or a 1-10C hydrocarbon; k+m+n is 1 and (k) and (m) are 0-1; (n) is 0-0.9; A and D are as shown for X; B and E are as shown for Y; 1,000-500,000 weight-average molecular weight).



I

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2856116

[Date of registration] 27.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

〔書誌＋要約＋請求の範囲〕

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)
(12) 【公開種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平8-259626
(43) 【公開日】 平成8年(1996)10月8日
(64) 【発明の名称】 ビニルモノマー、重合体、フォトレジスト樹脂物、及びそれを用いたパターン形成方法
(51) 【国際特許分類第6版】
C08F 20/26 MMK
C08K 5/00 LHV
C08L 33/14 LHV
G03F 7/004 503
7/039 501
H01L 21/027

【F I】

- C08F 20/26 MMK
C08K 5/00 LHV
C08L 33/14 LHV
G03F 7/004 503
7/039 501
H01L 21/30 502 R

【審査請求】 有

【請求項の数】 5
【出願形態】 O L

【全頁数】 1 5

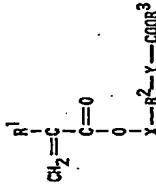
- (21) 【出願番号】 特願平7-203150
(22) 【出願日】 平成7年(1995)8月9日
(31) 【優先権主張番号】 特願平7-11043
(32) 【優先日】 平7(1995)1月26日
(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 【発明者】

- 【氏名】 前田 勝美
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72) 【発明者】
【氏名】 中野 嘉一郎
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72) 【発明者】
【氏名】 大藤 武
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72) 【発明者】
【氏名】 長谷川 悅雄
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(74) 【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】 京本 直樹 (外2名)
-
- (57) 【要約】
【目的】 波長20nm以下の遠紫外光、特にAr Fエキシマレーザに対して高い透明性を有し、かつ耐ドライシング耐性に優れ、更に高密度、高解像度を有するフォトレジスト組成物を提供する。
【構成】 一般式(1)で示されるビニルモノマーを含む高分子前駆体を重合して得られる重合体と露光により酸を発生する光酸発生剤を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物(但し、R¹は水素原子或いはメチル基、R²は炭素数7~13の2価の有機環式炭化水素基、R³は酸により分解する基、又は水素原子、Xはアルキレン基、又は酸素ー炭素結合からなる連結基を表す)。
【化1】
-
- 【特許請求の範囲】
【請求項1】 一般式(1)で示されることを特徴とするビニルモノマー。



ン形成方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術の分野】本発明は、半導体製造プロセスにおけるフォトリソグラフィー工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに代表される各種電子デバイスの製造の分野では、デバイスの高密度、高集積化への要求がますます高まっており、これらの要求を満たすにはパターンの微細化が必須となっています。このような状況からフォトリソグラフィー技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】

パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(波長=3.65nm)に変わり短波長のKrFエキシマーレーザ(波長=248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマーレーザ(波長=193nm)を用いたフォトソリグラーイナーが最近検討されてきている。

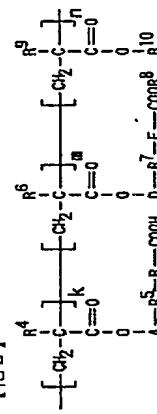
【0004】更に、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まっている。これは、光源に高価なエキシマーレーザを使用するためコストパフォーマンスの向上を実現する必要があるためである。レジストの高感度化の方法として、感光剤に光酸発生剤を利用した化学增幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートヒポリ(p-tetrabutylsulfonium bis(2,4,4,6-tetra- α -methoxyphenyl)-2-methoxyphenyl)の組み合せからなるレジストが記載されている。化学增幅型レジストは現在KrFエキシマーレーザ用レジストとして詳細に検討されている[例えば、ヒロシトー、C. グラントウイルソン(C. Grantham)、アメリカンケミカル・サイアティ・シンポジウム・シリーズ(American Chemical Society Symposium Series)242巻、11頁～23頁(1984年)]。化学増幅型

(上式において、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数7～13の2価の有機環式炭化水素基、R³は酸により分解する基、あるいは水素原子、Xはアルキレン基、又は酸素一炭素結合からなる連結基、Yはアルキレン基、又は炭素一炭素結合からなる連結基)

【請求項2】請求項1記載の一般式(1)で示されるビニルモノマー同士を重合、もしくは一般式(1)で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

【請求項3】一般式(2)で示されることを特徴とする重合体。

【化2】



(上式において、R⁴、R⁶、R⁸は水素原子またはメチル基、R⁵、R⁷は炭素数7～13の2価の有機環式炭化水素基、R⁹は酸により分解する基、R¹⁰は水素原子、又は炭素数1～10の炭化水素基、k+m+n=1..0..kは0..1..0..mは0..1..0..nは0..0..9..A、Dはアルキレン基、又は酸素一炭素結合からなる連結基、B、Eはアルキレン基、又は炭素一炭素結合からなる連結基を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。)

【請求項4】少なくとも請求項2ないし3記載の重合体を70～98.8重量部、露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2～3.0重量部含有することを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項5】請求項4記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、ブリベーカ後、220nm以下の遠紫外線により選択的に露光し、次いでペークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン。

レジストの特徴は、感光剤（一般に光酸発生剤と呼ばれる）が露光されることにより発生するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率（一光子あたりの反応）が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されたレジストの大半が光学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ArFエキシマレーザーに代表される220 nm以下の短波長光を用いたリソグラフィーの場合、微細パターンを形成するためのフォトレジストには従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。

【0006】即ち、感光剤（光酸発生剤）に関しては、(1) 220 nm以下の露光光に対する高透明性 (2) 露光光に対する高光反応性（光酸発生能）が要求されている。

【0007】これらの要件を満足する新規な光酸発生剤を発明者は既に開発した(特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特願平6-16224号)。

【0008】更に樹脂成分に関しては、(1) 220 nm以下の露光光に対する高透明性 (2) エッチング耐性が必要とされている。

【0009】g線(436 nm)、i線(365 nm)、KrFエキシマレーザ(248 nm)を用いる従来のリソグラフィーにおいては、フォトレジスト組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ(ポービニルエノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、220 nm以下の波長については芳香環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220 nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィーには適用できない(即ち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで達しないため微細なレジストパターン形成が出来ない)。【電子子、ArFエキシマレーザリソグラフィー(3) レジスト評価ー】、第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1 p-K-4 (1989)。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する樹脂材料が切望されている。

【0010】ArFエキシマレーザ光(193 nm)に対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[高橋ら、ジャーナル・オブ・

Photopolymer Science and Technology]、7巻(1号)、31頁～40頁(1994年)、および特開平5-265212号公報]、あるいは、イソポルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトボリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymers Science and Technology)、8巻(4号)、623頁～636頁(1995年)]が提案されている。

【0011】しかし、前者の樹脂においては、ドライエッチング耐性を有するアダマンタン含有残基、又はイソポルニル含有残基単位中に露光前後の溶解度差を発現しうる残基を持たない。更にこれら脂環アルキル基にはアルカリ水溶液に対する溶解性及び基板密着性を有する残基(例えば、カルボキシル基等)を有していない。このため、脂環アルキル基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強くシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であり、しかも露光前後の溶解度差を発現しうる機会を持たないため、露光によりレジストパターンを形成することができない。そのため前者樹脂では例えば3-オキソシクロヘキシルメタクリレートやtert-ブチルメタクリレートなどの溶解度差を発揮するコモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を有するコモノマーとの共重合化体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかも、コモノマー含有率は50モル%程度必要であり、tert-ブチルメタクリレートやメタクリル酸のようなコモノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低いため、アダマンタン、又はイソポルナン骨格によるドライエッチング耐性効果が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。このため、220 nm以下の光に対する光透過性が高く、エッチング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮する官能基を有し、かつ露光後、アルカリ水溶液で現像でき、基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料が切望されている。

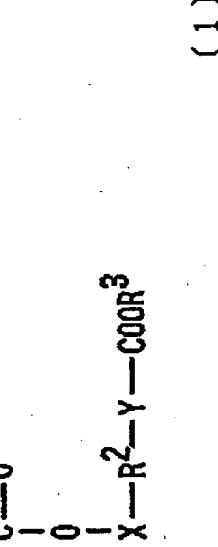
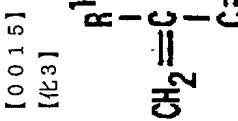
【0012】本発明は上記事情に鑑みなされたもので220 nm以下の露光光、特に180 nm以上220 nm以下の露光光を用いたリソグラフィーに用いられるフォトレジスト組成物において透明性、ドライエッチング耐性を維持し、更に解像度、及び現像液に対する溶解性に優れたフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者は銳意研究の結果、上記技術的課題は、以下に開示する一般式(1)で示されるビニルモノマー、及びそれらの重合体により解消できることを見出し本発明に至った。

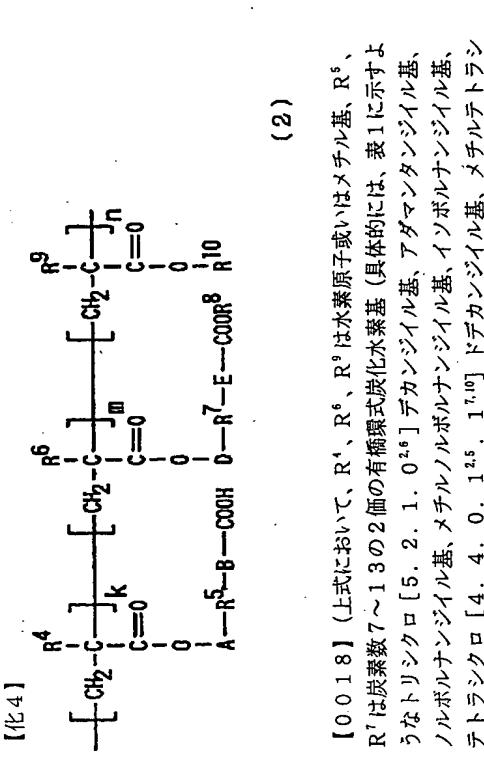
【0014】即ち、本発明は一般式(1)で示されるビニルモノマー、及び

般式 (1) で示されるビニルモノマーを重合させて得られる重合体、もしくは一般式 (1) で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体を提供する。



脂が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】



【0018】(上式において、 R^4 、 R^6 、 R^9 は水素原子或いはメチル基、 R^5 、 R^7 は炭素数7～13の2価の有機環式炭化水素基(具体的には、表1に示すよなトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカシジル基、アダマンタンシジル基、ノルボルナノンシジル基、メチルノルボルナノンシジル基、イソボルナノンシジル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドеканジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドеканジイル基等が挙げられが、これらだけに限定されるものではない)、 R^8 は酸により分解する基(具体的には、tert-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-エイル基、テトラヒドロピラン-4-エイル基、1-エトキシエチル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-エイル基、1-オキシシクロヘキシル基、或いは1-ブロボキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 R^{10} は水素原子、又は炭素数1～10の炭化水素基(具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、ノルボニル基、アダマンチル基、イソボニル基、アルキレン基、テトラヒドロピラン-2-エイル基、テトラヒドロピラン-4-エイル基、1-エトキシエチル基、或いは1-ブロボキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $k+m+n=1,0$ 、 k は0～1,0、 $m+n=0\sim 1,0$ 、 n は0～0,9、A、Dはアルキレン基(具体的には、-CH₂-、-CH₂CH₂-等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は酸素-炭素結合からなる連結基、B、Eはアルキレン基(具体的には、-CH₂-、-CH₂CH₂-等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は炭素-炭素結合からなる連結基一般式(1)で示されるビニルモノマーを重合させて得られる重合体、もしくは一般式(1)で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体の具体的な例としては一般式(2)で示される樹

【0019】
【表1】

R ¹ 、R ² 、R ³	基の化学構造
トリシクロ[5.2.1.0 ^{1,4}]デカンジイル基	
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ[4.4.0.1 ^{1,4} .1 ^{7,10}]ドекサンジイル基	
メチルテトラシクロ[4.4.0.1 ^{1,4} .1 ^{7,10}]ドекサンジイル基	

で滴下し、室温で10時間反応させることにより、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジメタノールのモノアクリレートをまげ合成する。次にこの化合物を、N, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、ジクロム酸ビリジニウム(3.5倍モル)と室温で10時間反応させることにより目的とするビニルモノマーを得る。

【0021】一般式(1)のビニルモノマーのうち、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基、R³がテトラヒドロビラン-2-イル基、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーは、例えば以下のようにして合成される。即ち、上記記載の方法で得たビニルモノマー(一般式(1)のR¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基、R³が水素原子、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基)を塩化メチレン浴媒中、触媒量のp-トルエンスルホン酸存在下で、3, 4-ジヒドロ-2, H-ピランと水冷下反応させることにより目的とするビニルモノマーを得る。

【0022】一般式(1)で表されるビニルモノマーの単純重合体、及び一般式(1)で表されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体は、ラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によつて得ることが可能である。例えば乾燥テトラヒドロフラン浴剤中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気下、適当なラジカル開始剤(例えばアソビスイソブチロニトリル、モノマー/開始剤の仕込みモル比=8~200)を加えて50~70℃で0.5~1時間加熱攪拌することにより実施される。また、本発明の重合体の重量平均分子量は1000~500000であり、より好ましくは5000~200000である。また共重合体はモノマーの仕込み割合及びその他の重合条件を選定することにより任意の共重合比を得ることが出来る。

【0023】一般式(1)で表されるビニルモノマーの単純重合体、及び一般式(1)で表されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体の薄膜(膜厚=1.0μm)のArFエキシマレーザ光(193nm)の透過率は65~80%と高く、実用的であることを確認した。更に重合体の塗布膜はシリコン基板に対し密着性が良く、均一な塗布膜を再現性良く形成出来ることを確認した。更に本発明の重合体はドライエッヂング耐性に優れていることを確認した。

【0024】本発明のフォトレジスト組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された重合体、光酸発生剤、溶剤である。

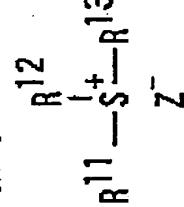
【0025】本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、300nm以下、好ましくは220nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であるこれ

【0020】一般式(1)で示されるビニルモノマーのうち、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基、R³が水素原子、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーは、例えば以下のようにして合成される。即ち、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジメタノールを乾燥テトラヒドロフラン浴媒中、等モルの塩(例えは、ビリジン)存在下で等モルの塩化メタクリロイルを水冷下

とが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンドルなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、2種以上を混ぜて用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。

【0026】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V.クリベロ (J. V. Crivello) らのトリフォニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエスチル類【O. ナラマス (O. Nalamasu) ら、SPIE Proceedings, 1262巻、32頁(1990年)】、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン【タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁(1990年)】、特開平7-25846号、特開平7-28237号、及び特願平6-16224号で開示された一般式(3)で表されるスルホニウム塩、或いは特開平5-134416号公報で開示された一般式(4)で表されるスルホサクシニミドが挙げられるが、これらだけに限られるものではない。

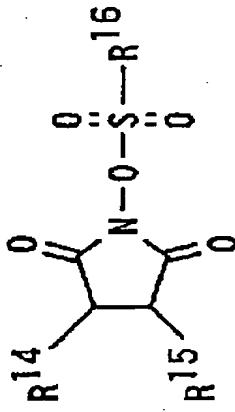
【0027】



【0028】(ただし、R¹¹およびR¹³は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、R¹³あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、Z⁻はBF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、PF₆⁻、CF₃COO⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、アルキルスルホナート、或いはアリールスルホナート等の対イオンである。)

【0029】

【化6】



(4)

【0030】(ただし、R¹¹およびR¹³はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、R¹⁶は直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。)

波長が220 nm以下の露光を使用する場合、感光性樹脂組成物の光透過性を高めるには上記の光酸発生剤の内、特に一般式(3)あるいは一般式(4)で表される光酸発生剤を使用することがより好ましい。これは、KRFエキシマレーザリソグラフィー用に多用されている光酸発生剤【例えばクリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す)】は220 nm以下の遠紫外領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えばArFエキシマレーザ光の中心波長である193.4 nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対して1.5重量部含有するポリメチルメタクリレート塗布膜(膜厚1 μm)の透過率は、約50%である。同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、一般式(3)で示したスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩誘導体のうち、例えばN-ヒドロキシクシミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式(3)、(4)で示した光酸発生剤はいずれも185.5～220 nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光

光に対する透明性という点ではAr-Fエキシマレーザリソグラフィー用レジストの構成成分としてさらには好適であることが明らかである。具体的には、2-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサン、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスルホニドトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスルホニドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限られるものではない。

【0031】本発明のフォトレジスト組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合しても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~3.0重量部、好ましくは1~1.5重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、バーンの形成が困難である。また3.0重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後に残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常7.0~9.9、8重量部、好ましくは8.5~9.9重量部である。本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤からなる成分が充分に溶解し、かつその溶液がスピントコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、單独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-ブロピアルコール、ソブリカルコール、メチセルロソルブアセテート、エチセルロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオニ酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノソブリカルコールエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限られるものではない。

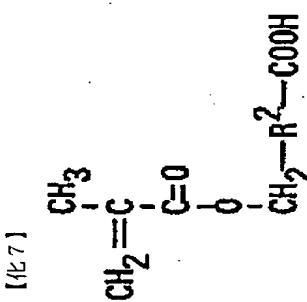
【0032】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、

上記の光酸発生剤、高分子化合物、溶剤であるが、必要に応じて溶解阻害剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0033】本発明のフォトレジスト組成物は220nm以下の光の透明性が高く、ドライイッティング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料として利用できる。そして、本発明のフォトレジスト組成物を、220nm以下の露光光を用いたリソグラフィーに用いることにより、微細パターンが形成可能となる。

【0034】【発明の実施の形態】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの一例によって何ら制限されるものではない。

【0035】【実施例1】一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{6,1}]デカシ-4,8-ジイル基、R³が水素原子、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連絡基であるビニルモノマーの合成【0036】



【0037】塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つロフラスコに、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカシ-4,8-ジメタノール(Aldrich Chemical Company, Inc.(U.S.A.))、製品番号B4, 590-9 50g(0.25mol)、乾燥ビリジン25.76g(0.25mol)、乾燥テトラヒドロフラン300mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル(東京化成(株))26.53g(0.25mol)を乾燥テトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応させた。沈殿を濾別後、濾液を集め

減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン 500 ml に溶解後、この溶液を 0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバボレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリクロム [5.2.1.0^{2.6}] デカシ-4,8-ジメタノールモノメタクリレートを 2.9.6 g 得た（收率 4.4%）。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き 100 ml 用 4 つロラスコに、ジクロム酸ビリジニウム 24.9 g (66.2 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 4.0 ml を仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカシ-4,8-ジメタノールモノメタクリレート 5 g (1.8.9 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 1.0 ml に溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で 10 時間反応させた。反応溶液を水 500 ml で希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した (150 ml × 3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバボレータを用いて溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を 2.1.2 g 得た（粘性液体、收率 4.0%）。IR は島津製作所 IR-470 型、¹H-NMR はブルカー社 AMX-400 型の分析装置を用いて測定した。

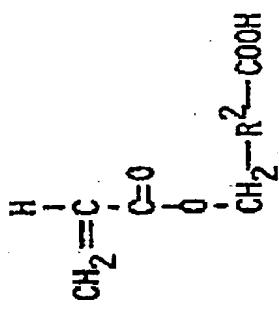
元素分析値 (重量%)

C : 69.4 (69.0)
H : 8.3 (8.0)

但し、括弧内の数値は C₁₆H₂₂O₄ (MW=278.3474) の計算値を表す。
IR (cm⁻¹): 2400 ~ 3350 (νOH)、2950 (νCH)、1696 (νC=O),
1626 (νC-C)、1166 (νC-O)

¹H-NMR (CDCl₃, 内部標準物質: テトラメチルシリラン) ppm: 0.95 ~ 2.74 (m, 14H)、3.88 ~ 4.17 (m, 2H)、5.6 ~ 6.4 (m, 3H)、9.58 ~ 10.8 (br s, 1H)
【実施例 3】一般式 (1)において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカシ-4,8-ジメチル基、R³がテトラヒドロビラン-2-イソル基、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの一の合成 [0040]

【化9】



【0039】実施例 1 と同様に、但し、塩化メタクリロイルに代えて塩化アクリロイルを用いて合成を行った（粘性液体、收率 2.0%）。

元素分析値 (重量%)

C : 68.6 (68.2)
H : 8.0 (7.6)

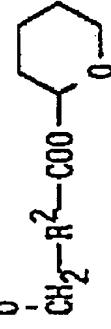
但し、括弧内の数値は C₁₅H₂₀O₄ (MW=264.3206) の計算値を表す。
IR (cm⁻¹): 2400 ~ 3350 (νOH)、2950 (νCH)、1700 (νC=O),
1630 (νC-C)、1168 (νC-O)

¹H-NMR (CDCl₃, 内部標準物質: テトラメチルシリラン) ppm: 0.95 ~ 2.74 (m, 14H)、3.88 ~ 4.17 (m, 2H)、5.6 ~ 6.4 (m, 3H)、9.58 ~ 10.8 (br s, 1H)

【実施例 3】一般式 (1)において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ [5.

2.1.0^{2.6}] デカシ-4,8-ジメチル基、R³がテトラヒドロビラン-2-イソル基、Xが-CH₂-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの一の合成 [0040]

【化9】



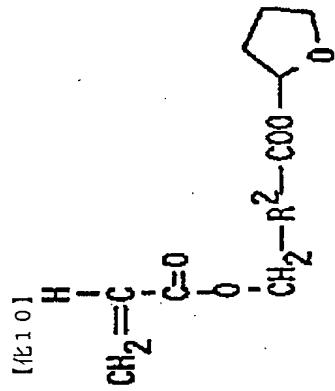
【化8】

【0041】塩化カルシウム乾燥管、温度計付き 200m1用3つロプラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー（一般式（1）において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4、8-ジイル基、R³が水素原子、Xが-C₂H₅-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基）6g（0.022mol）、3、4-ジヒドロフラン4.54g（0.054mol）と塩化メチレン80mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物20mgを加え、30分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバボレーターを用いて溶媒と未反応の3、4-ジヒドロ-2H-ピラノンを除去することにより目的物を6.59g得た（粘性液体、收率84%）。

元素分析値（重量%）

C: 69.2 (6.9.6)
H: 8.0 (8.3)
但し、括弧内の数値はC₂₁H₃₀O₆ (MW=362.465) の計算値を表す。
'H-NMR (CDCl₃、内部標準物質：テトラメチルシリラン) ppm: 1.2950, 2.870 (¹³CH)、1.716 (¹³CH₀)、1.632 (¹³CH₀)、1.166 (¹³CH₀)、1.166 (¹³CH₀)
'H-NMR (CDCl₃、内部標準物質：テトラメチルシリラン) ppm: 1.2~2.7 (m, 20H)、1.95 (s, 3H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.94 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)、【実施例4】一般式（1）において、R¹が水素原子、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4、8-ジイル基、R³が-C₂H₅-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成【0042】

【化10】



【0043】実施例3と同様に、但し実施例1で得たビニルモノマーの代わりに実施例2で得たビニルモノマーを、3、4-ジヒドロ-2H-ピラノンの代わりに2、3-ジヒドロフランを用いて合成した（粘性液体、收率6.2%）。

元素分析値（重量%）

C: 68.3 (6.8.2)

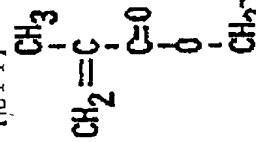
H: 8.1 (7.8)

但し、括弧内の数値はC₁₉H₃₀O₆ (MW=334.4114) の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 2950, 2874 (¹³CH)、1718 (¹³CH₀)、1630 (¹³C=C)、1166 (¹³C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質：テトラメチルシリラン) ppm: 1.1~2.8 (m, 18H)、3.5~3.8 (m, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.6~6.5 (m, 4H)、【実施例5】一般式（1）において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4、8-ジイル基、R³が1-エトキシエチル基、Xが-C₂H₅-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成【0044】

【化11】



【0045】塩化カルシウム乾燥管、温度計付き 200m1用3つロプラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー（一般式（1）において、R¹がメチル基、R²がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4、8-ジイル基、R³が水素原子、Xが-C₂H₅-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基）6g（0.022mol）、2.2mol）、ビニルエチルエーテル1.30g（0.022mol）と塩化メチレン60mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物1.5mgを加え、1時間搅拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバボレーターを用いて溶媒を除去することにより目的物を5.67g得た。

(粘性液体、收率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 68.9 (68.5)

H: 8.9 (8.6)

但し、括弧内の数値は $C_{20}H_{30}O_6$ ($MW=350.454$) の計算値を表す。

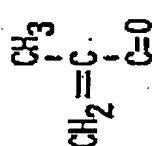
IR (cm^{-1}): 2950, 2872 (νCH)、1720 ($\nu\text{C=O}$)、1630

($\nu\text{C=C}$)、1166 ($\nu\text{C-O}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.0~2.7 (m, 14H)、1.2 (t, 3H)、1.45 (d, 3H)、1.95 (s, 3H)、3.75 (q, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.5 (s, 1H)、5.9 (q, 1H)、6.1 (s, 1H)、【実施例6】

一般式 (1)において、 R^1 がメチル基、 R^2 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]テカノ-4,8-ジイル基、 R^3 が1-ブトキシエチル基、Xが $-\text{CH}_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成【0046】

【化12】



【0047】実施例5と同様に、但しビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した(粘性液体、收率70%)。

元素分析値(重量%)

C: 69.5 (69.8)

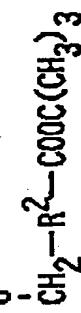
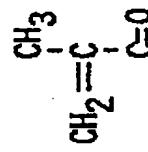
H: 8.7 (9.1)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{30}O_6$ ($MW=378.5076$) の計算値を表す。

【0048】

【実施例7】一般式 (1)において、 R^1 がメチル基、 R^2 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノ-4,8-ジイル基、 R^3 がtert-ブチル基、Xが $-\text{CH}_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成【0049】

【化13】



【0050】塩化カルシウム管を付けた100mL丸底フラスコに実施例1で得たビニルモノマー5g (0.018mol)と塩化メチレン30mL、t-ブチルアルコール3.99g (0.054mol)、4-ジメチルアミノビリジン1.76g (0.014mol)を入れ、0°Cに冷却する。そこにジクロヘキシルカルボジミド4.08g (0.020mol)を徐々に加える。0°Cで5分間攪拌した後、室温で4時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、滤液を0.5M塩酸(2×10mL)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2×10mL)の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバボレータを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を5.67g得た(粘性液体、收率90%)。

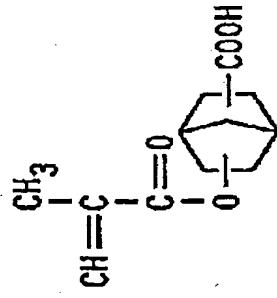
元素分析値(重量%)

C: 71.4 (71.8)

H: 8.7 (9.0)

但し、括弧内の数値は $C_{20}H_{30}O_4$ ($MW=334.4546$) の計算値を表す。
IR (cm^{-1}): 2950, 2874 (νCH)、1716 ($\nu\text{C=O}$)、1626
($\nu\text{C=C}$)、1166 ($\nu\text{C-O}$)
【実施例8】一般式 (1)において、 R^1 がメチル基、 R^2 がノルボルナンジイル基、 R^3 が水素原子、Xが酸素-炭素結合からなる連結基、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成【0051】

【化14】



【0054】塩化カルシウム管付き還流管を付けた50m1ナスフラスコ中、実施例1で得たビニルモノマー-1.58g(5.68mmol)を乾燥テトラヒドロフラン14mlに溶解し、そこに重合開始剤であるアソビスイソブチロニトリル(以後AIBNと略す)91.5mg(4.0mmol·1·1⁻¹)を加え、60~65°Cで攪拌する。6時間後放冷し、反応混合物をリグロイン300mlに注ぎ、析出した沈殿を炉別する。更にもう一度再沈精製を行うことにより目的物を0.767g得た(收率4.9%)。

【0055】分子量は、テトラヒドロフランを溶媒とし、昭和電工製GPCカラム(GPCKF-803)を用いて測定した。

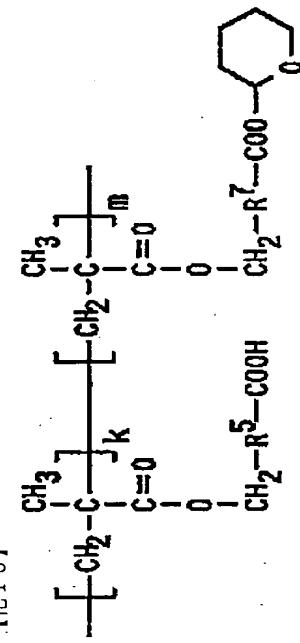
分子量: MW=6000, MW/MN=2.53(ボリスチレン換算)

IR (cm⁻¹): 2800~3600 (νOH), 2950 (νCH), 1722, 1696 (νC=O), 1170 (νC-O)

¹H-NMR ((CD₃)₂SO, 内部標準物質: テトラメチルシリラン) ppm: 0.7~2.8(m, 19H), 3.4~4.0(m, 2H), 1.1, 8~1.2, 1(brs, 1H)

【実施例10】実施例1で得られたビニルモノマーと実施例3で得られたビニルモノマーの共重合体(一般式(2)において、R⁴、R⁶がメチル基、R⁵、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4, 8-ジイル基、R⁸がテトラヒドロビラーン-2-イル基、A、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0056】

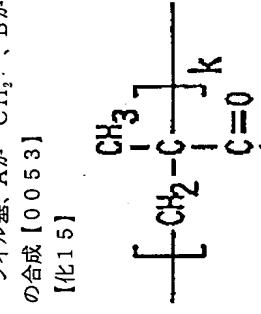
【化16】



【0052】200m13つロフラスコに、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル5.0gとメタクリル酸1.33g、濃硫酸1.35g、水2gを加え、60~70°Cで5時間反応させる。放冷後、未反応のメタクリル酸を減圧下留去し、更に残渣をシリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体の目的物を2g得た。

IR (cm⁻¹): 2400~3600 (νOH), 2960, 2880 (νCH), 1704 (νC=O), 1628 (νC=C), 1168 (νC-O) ¹H-NMR ((CDCl)₃, 内部標準物質: テトラメチルシリラン) ppm: 1.25~2.05(6H), 1.92(3H), 2.3~2.85(3H), 4.69~4.74(1H), 5.53(1H), 6.06(1H)

【実施例9】実施例1で得られたビニルモノマーの重合体(一般式(2)において、R⁴がメチル基、R⁵がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4, 8-ジイル基、Aが-CH₂-、Bが炭素-炭素結合からなる連結基、m、nが0)の合成【0053】



【0057】塩化カルシウム管付き還流管を付けた100m1ナスフラスコ中、実施例1で得たビニルモノマー2g(0.007mol)と実施例3で得たビニルモノマー1.0, 4.2g(0.029mol)を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにAIBN16.3mg(2.0mmol·1·1⁻¹)を加え、60~65°Cで攪拌する。6時間後放冷し、反応混合物をリグロイン600ml

に注ぎ、析出した沈殿を分離する。更にもう一度再沈殿を行うことにより目的物を 5.5 g 得た(収率 5.9%)。また、この時の共重合比は $^1\text{H-NMR}$ の積分比から 2 : 8 であった ($k = 0.2, m = 0.8$)。

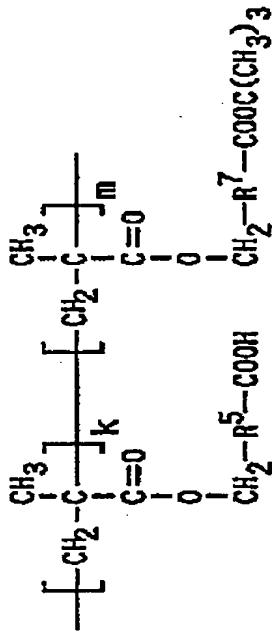
分子量: MW = 28000, MW/MN = 2.25 (ポリスチレン換算)

【実施例 1.1, 1.2】実施例 1.0 と同様に、但し実施例 1 で得たビニルモノマーと実施例 3 で得たビニルモノマーの仕込み比を代えて重合した。得られた重合体の共重合比 (k/m)、及び重量平均分子量 (MW) を以下の表 2 に示す。

【表 2】

	仕込み比	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例 1.1	0.6/0.5	0.52/0.48	28000
実施例 1.2	0.7/0.3	0.71/0.29	32000

【0058】



【0063】実施例 1.0 と同様に、但し実施例 3 で得たビニルモノマーに代えて実施例 7 で得たビニルモノマーを用い、更に仕込み比を代えて重合した。得られた重合体の共重合比 (k/m)、及び重量平均分子量 (MW) を以下に示す。

【0064】

【表 4】

	仕込み比	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例 1.5	0.6/0.4	0.58/0.42	28000

【0059】
【実施例 1.3, 1.4】実施例 1.0 と同様に、但し AIBN の量 (濃度) 代えて重合した。以下の表に、重合体の共重合比 (k/m)、重量平均分子量 (MW) を示す。

【0060】

	AIBN 濃度	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例 1.3	1.0 mmol·l ⁻¹	0.22/0.78	78000
実施例 1.4	4.0 mmol·l ⁻¹	0.21/0.79	88000

【0061】

【実施例 1.5】実施例 1.0 で得られたビニルモノマーと実施例 7 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式 (2)) において、 R^1, R^6 がメチル基、 R^5, R^7 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカノン-4, 8-ジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、A、D が $-CH_2-$ 、B、E が炭素-炭素結合からなる連結基、 R^{10} がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカニル基) の合成【0066】

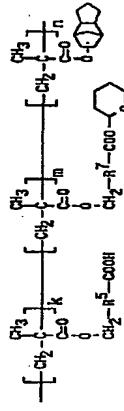
【表 5】

【0065】
【実施例 1.6】実施例 1.0 で得られたビニルモノマーと実施例 3 で得られたビニルモノマー、及びトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカニルメタクリレートとの三元共重合体 (一般式 (2)) において、 R^4, R^6, R^9 がメチル基、 R^5, R^7 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカノン-4, 8-ジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、A、D が $-CH_2-$ 、B、E が炭素-炭素結合からなる連結基、 R^{10} がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカニル基) の合成【0066】

【0066】

【実施例 1.5】実施例 1.0 で得られたビニルモノマーと実施例 7 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式 (2)) において、 R^1, R^6 がメチル基、 R^5, R^7 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] テカノン-4, 8-ジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、A、D が $-CH_2-$ 、B、E が炭素-炭素結合からなる連結基、 R^{10} が 0 の合成【0062】

【化 1.8】



【0067】塩化カルシウム管付き還流管を付けた200m1ナスフルラスコ中、実施例1で得たビニルモノマー1g(0.004mol)と実施例3で得たビニルモノマー3.91g(0.011mol)、トリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレート(日立化成(株)商品番号FA-513M)4.75g(0.022mol)を乾燥テトラヒドロフラン75mlに溶解し、そこにAIBN2.45mg(2.0mmol·1⁻¹)を加え、60~65°Cで攪拌する。6時間後冷し、反応混合物をリグロイン600mlに注ぎ、析出した沈殿を炉別する。更にもう一度再沈殿を行うことにより目的物を6.8g得た(收率53%)。また、この時k=0.1, m=0.31, n=0.59であった。
分子量: MW=32000, MW/MN=2.33(ボリスチレン換算)

【実施例17, 18】実施例1.6と同様に、但し実施例1で得たビニルモノマーと実施例3で得たビニルモノマー、及びトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートの仕込み比を代えて合成した。得られた重合体の共重合比(k/m/n)、及び重量平均分子量(MW)を以下に示す。

【0068】

【表5】

	仕込み比	k/m/n	重量平均分子量(MW)
実施例1.7	0.20/0.4/0.4	0.21/0.40/0.39	24600
実施例1.8	0.50/0.2/0.3	0.50/0.22/0.28	25200

【0069】

【実施例1.9】実施例1.7と同様に、但しAINの量(濃度)20mmol·l⁻¹を4.0mmol·l⁻¹に代えて重合した。得られた重合体の共重合比(k/m/n)、及び重量平均分子量(MW)を以下に示す。

【0070】

【表6】

	k/m/n	重量平均分子量(MW)
実施例1.9	0.21/0.41/0.38	6500

【0071】

【実施例2.0】実施例1で得られたビニルモノマーと実施例3で得られたビニルモノマー、及びインボルニルメタクリレートとの三元共重合体(一般式(2))を以下に示す。

【0072】

【実施例2.1】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてインボルニルメタクリレート(共栄社化学(株)商品名ライトエスティルⅠB-X)を用いて重合した。得られた重合体の共重合比(k/m/n)、及び重量平均分子量(MW)を以下に示す。

【実施例2.2】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてトリエチルチル基、R⁶がメチル基、R¹がノルボルナンジイル基、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4,8-ジイル基、R⁸がトリエチルチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0073】

【実施例2.3】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてインボルニルメタクリレート(共栄社化学(株)商品名ライトエスティルⅠB-X)を用いて重合した。得られた重合体の共重合比(k/m/n)、及び重量平均分子量(MW)を以下に示す。

【実施例2.4】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてトリエチルチル基、R⁶がメチル基、R¹がノルボルナンジイル基、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4,8-ジイル基、R⁸がトリエチルチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0074】

【実施例2.5】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてトリエチルチル基、R⁶がメチル基、R¹がノルボルナンジイル基、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4,8-ジイル基、R⁸がトリエチルチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0075】

【実施例2.6】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてトリエチルチル基、R⁶がメチル基、R¹がノルボルナンジイル基、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4,8-ジイル基、R⁸がトリエチルチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0076】

【実施例2.7】実施例1.6と同様に、但しトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレートに代えてトリエチルチル基、R⁶がメチル基、R¹がノルボルナンジイル基、R⁷がトリクロロ[5.2.1.0^{2,6}]デカノン-4,8-ジイル基、R⁸がトリエチルチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが-C₂H₅-、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成【0077】

比 (k/m)、及び重量平均分子量 (MW) を以下に示す。

【0078】
[表8]

実施例21	仕込み比	k/m	重量平均分子量 (MW)
	0.8/0.4	0.59/0.41	26300

【0079】
【実施例22】下記の組成からなるレジストを調製した。以下の実験はイエローランプ下でおこなった。

(a) 樹脂(実施例11) 0. 970 g (b) シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(光酸発生剤:一般式(3)の化合物) 0. 030 g (c) プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 4. 000 g 上記混合物を0. 2 μm のプロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチ石英基板上に上記レジストをスピンドルコート塗布し、90°C、60秒間ホットプレート上でペーリングをおこない、膜厚が1. 0 μm の薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の1. 93. 4 nmにおける透過率は6. 5%であり、単層レジストとして充分な透明性を示すことを確認した。

【0080】
【実施例23】実施例22と同様にして、但し実施例11の樹脂に代えて実施例17の樹脂を用いて行った。その結果、薄膜の1. 93. 4 nmにおける透過率は6. 7%であり、単層レジストとして充分な透明性を示すことを確認した。

【0081】
【実施例24】実施例22と同様にして、但し実施例11の樹脂に代えて実施例21の樹脂を、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートに代えて2-オキソシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを用いて行った。その結果、薄膜の1. 93. 4 nmにおける透過率は6. 8%であり、単層レジストとして充分な透明性を示すことを確認した。

【0082】
【実施例25】実施例11で得た樹脂2 gをジエチレングリコールジメチルエーテル1. 0 gに溶解し、更に0. 2 μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、3インチシリコン基板上にスピンドルコート塗布し、90°C、60秒間ホットプレ

ート上でペーリングを行い、膜厚0. 7 μm の薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッティング(RIE)装置を用いてCF₄ガスに対するエッティング速度を測定した(エッティング条件: P = 9 eV = 100 W、圧力 = 5 Pa、ガス流量 = 30 sccm)。その結果を表9に示す。同様にして、実施例1-5で得た樹脂、及び実施例1-7で得た樹脂についてもエッティング速度を測定した。なお比較例として分子構造に有機環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリメチルメタクリレート塗布膜の結果も示す。

【0083】
【表9】

	エッティング速度 ($\text{Å}/\text{min}$)
実施例1-1で得た樹脂	2.12
実施例1-5で得た樹脂	2.09
実施例1-7で得た樹脂	1.98
ポリメチルメタクリレート	3.30

【0084】上記の結果から、本発明で用いた樹脂はCF₄ガスに対するエッティング速度が速く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

【0085】
【実施例26】実施例22で示したレジストを用い、窒素で充分バージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハハを静置した。石英板上にクロムでバターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90°C、60秒間ホットプレート上でペーパーし、波長2.3 μm のアルカリ現像液(2.3重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有する水溶液)で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリノス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光量が約3.0 mJ/cm²のとき0. 25 μm L/Sの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SEM-4100)にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0086】
【実施例27】実施例26と同様にして、但し実施例2-2のレジストの代わりに実施例2-3のレジストを用いて行った。その結果、露光量3.5 mJ/cm²の時、解像度は0. 25 μm L/Sであった。

【0087】
【実施例2.8】実施例2.6と同様にして、但し実施例2.2のレジストの代わりに実施例2.4のレジストを用いて行った。その結果、露光量 2.8 mJ/cm^2 の時、解像度は $0.25 \mu\text{m L/S}$ であった。

【0088】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかのように、本発明のフォトレジスト組成物は、 220 nm 以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、更にドライエッチング耐性が良く、 220 nm 以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトレジストに最適であり、本発明のフォトレジスト組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。